



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :  <b>H05K 3/42, C25D 5/54</b>	<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 92/19092</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>29. Oktober 1992 (29.10.92)</b>
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/DE92/00315</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>15. April 1992 (15.04.92)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten:            P 41 13 407.9      22. April 1991 (22.04.91)      DE            P 41 41 744.5      13. Dezember 1991 (13.12.91)      DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): SCHE- RING AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Mül- lerstr. 170/178, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und            (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): MEYER, Heinrich [DE/ DE]; Bismarckstr. 8b, D-1000 Berlin 39 (DE). BESEN- HARD, Jürgen-Otto [DE/DE]; Schagern 23, D-4435 Horstmar (DE). GAUSMANN, Hans, Peter [DE/DE]; Stadtlohnweg 33, D-4400 Münster (DE). MAHLKOW, Hartmut [DE/DE]; Handjerystr. 85, D-1000 Berlin 41 (DE).</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (euro- päisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (eu- ropäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </div> </div>		
<p>(54) Title: <b>METHOD FOR SELECTIVELY COATING NON-CONDUCTORS WITH CARBON PARTICLES AND USE OF COPPER CONTAINING SOLUTIONS THEREIN</b></p> <p>(54) Bezeichnung: <b>VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN BESCHICHTUNG VON NICHTLEITERN MIT KOHLENSTOFF-PARTIKELN UND DIE VERWENDUNG VON KUPFERHALTIGEN LÖSUNGEN IM VERFAHREN</b></p> <p>(57) Abstract</p> <p>A method for coating non-conductors with carbon particles, comprising the following stages: a) treatment with a copper-containing solution; b) coating a non-conductor with an aqueous solution of gelatine or polyacrylate; c) rinsing with water; d) contacting with a dispersion containing carbon, a wetting agent and an ionogenic metal compound; e) rinsing with water. This method selectively produces electrically conducting surfaces, and is suitable for the direct metallization of non-conductors. After being coated with carbon, the non-conductor can be electroplated directly. The use of copper-containing solutions in the method is also described.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verfahren zur Beschichtung von Nichtleitern mit Kohlenstoff-Partikeln unter Anwendung der Verfahrensstufen: a) Behandlung mit einer kupferhaltigen Lösung; b) Belegung eines Nichtleiters mit einer wässrigen Gelatine- oder Polyacrylat-Lösung; c) Spülen mit Wasser; d) Kontaktierung einer Dispersion, enthaltend Kohlenstoff, Netzmittel und einer ionogenen Metallverbindung und e) Spülen mit Wasser. Dieses Verfahren erzeugt selektiv elektrisch leitende Oberflächen und eignet sich zur Direktmetallisierung von Nichtleitern. Im Anschluß an die Kohlenstoffbelegung kann der Nichtleiter direkt galvanisch metallisiert werden. Verwendung von kupferhaltigen Lösungen im Verfahren.</p>		

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GK	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LJ	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TC	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN BESCHICHTUNG VON NICHTLEITERN MIT KOHLENSTOFF-PARTIKELN UND DIE VERWENDUNG VON KUPFERHALTIGEN LÖSUNGEN IM VERFAHREN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Beschichtung von Nichtleitern mit Kohlenstoff-Partikeln und die Verwendung von kupferhaltigen Lösungen im Verfahren.

Die Direktmetallisierung von Nichtleitern hat innerhalb der Leiterplattenindustrie in den letzten 10 Jahren sehr an Bedeutung gewonnen. In diesem Zusammenhang sind die Direktgalvanisierungsverfahren mit Polypyrrol und Kohlenstoff-Partikeln, Graphit und/oder Ruß, zu nennen.

Direktgalvanisierungsverfahren durch Aufbringen von Kohlenstoff-Partikeln auf Nichtleitern werden beispielsweise in den Schriften US 4,619,741; US 4,622,107; US 4,622,108; US 4,631,117 und US 4,684,560 beschrieben. Gemeinsames und zentrales Merkmale innerhalb des Standes der Technik ist eine Tauchlösung, die Kohlenstoff-Partikel (vorzugsweise saure Ruße mit Teilchengrößen  $> 3 \mu\text{m}$ ) in einer alkalischen Tensidlösung dispergiert enthält. Beim Eintauchen der Nichtleiter (Substrate) bleibt ein Kohlenstoff-Film an deren Oberfläche haften.

Dabei werden relativ dicke Schichten und entsprechende Mengen Kohlenstoff, die hinterher wieder entfernt werden müssen, beispielsweise auf der Kupferoberfläche der Leiterplatte abgeschieden.

Als Kupferoberfläche zählt nicht nur die Kupferaußenkaschierung einer Leiterplatte, sondern auch die bei Multilayern freiliegenden angebohrten Innenlagen, die über die spätere galvanisch aufzubringende Kupferhülse ankontaktiert werden.

Große Kohlenstoffmengen wirken sich insbesondere bei feinen Boh-

rungen sehr nachteilig aus und können diese verstopfen. Außerdem muß überschüssiger Kohlenstoff in einem Folgebad von den Kupferflächen entfernt werden. Um den Kohlenstoff auf den Nichtleiteroberflächen, beispielsweise Epoxidharz, Glas, Polytetrafluorethan, Polyimid, Kleber und andere bei der Leiterplattenfertigung verwendete Materialien, nicht zu entfernen, wird eine Kupferätzprozess empfohlen, der bis zu 5  $\mu\text{m}$  Kupfer abträgt und dabei die Kupferoberfläche nahezu vom Kohlenstoff befreit. Dadurch wird aber der elektrische Kontakt zu dem auf dem Nichtleiter liegenden Kohlenstoff unterbrochen. Im galvanischen Bad muß durch Frontwachtum die Kupferschicht erst den Betrag von besagten 5  $\mu\text{m}$  überbrücken, um z.B. eine Innenlage bei einem Multilayer anzukontaktieren. Da jedoch Multilayer aus mehreren Lagen bestehen, 8 bis 16 Lagen sind technisch üblich, kommt es an jeder Lage zu einer solchen Erscheinung, wodurch sich erhebliche Schichtdickenschwankungen der Kupferschicht im Bohrloch einstellen, die zum Ausschuß führen oder zumindest einen erheblichen Verfahrensnachteil darstellt. Diese Unzulänglichkeit schränkt die Verwednung dieser vorteilhaften Technik ein.

Ein weiterer Nachteil der Verfahren innerhalb des Standes der Technik ist der Trocknungsprozess nach der Kohlenstoffbeschichtung. Hier verbleibt bei vertikaler Bearbeitungstechnik sehr viel Kohlenstoffdispersion in den Löchern, insbesondere Löcher in mit weniger als 0,4 mm Durchmesser. Die dadurch schwierig zu trocknende Oberfläche des Bohrlochs und die ungewöhnlich starke Kohlenstoffbelegung gestalten eine weitere Bearbeitung äußerst problematisch.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines selektiven Verfahrens, bei dem es nur zu einer sehr geringen Abscheidung von Kohlenstoff auf den Kupferflächen, beispielsweise einer Leiterplatte, kommt und bei dem die Haftung der Kohlenstoff-Partikel auf der Nichtleiteroberfläche erhöht ist.

Die Lösung dieser Aufgabe wird dadurch erreicht, daß der Nichtleiter mit a.) einer kupferhaltigen Lösung, b.) einer Polyelektrolytlösung, vorzugsweise einer wäßrigen Gelantine- oder Polyacrylat-Lösung, behandelt wird, c.) ggf. anschließend mit Wasser

gespült wird, d.) die Nichtleiteroberfläche in Kontakt mit einer Dispersion, enthaltend Kohlenstoff, Netzmittel und einer ionogenen Metallverbindung gebracht und daß e.) anschließend ggf. erneut mit Wasser gespült wird. Weiter beinhaltet die Lösung der Aufgabe die Verwendung von kupferhaltigen Lösungen im Verfahren.

Innerhalb der Unteransprüche werden bevorzugte Ausführungsformen dargestellt.

Das erfindungsgemäße Verfahren beruht auf einer Behandlung der Kupferoberfläche,

wobei

1. die Kupferoberfläche gar nicht oder nur mit geringer haftenden Kohlenstoffpartikeln belegt wird, während die Haftung des Kohlenstoffs auf Nichtleiterflächen, d.h. der Glasfaser und dem Harz, unverändert hoch bleibt und
2. die Rückätzung von Innenlagen vermeiden oder zumindest stark vermindert wird, weil nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nur milde Ätzlösungen verwendet werden.

Dies wird erfindungsgemäß folgendermaßen weiter dadurch gelöst, daß auf den Kupferflächen der Leiterplatte Kupferverbindungen erzeugt werden, die eine Adsorption von feinverteiltem Kohlenstoff oder anderen leitfähigen Materialien behindern oder erschweren, so daß anschließend sehr milde Prozesse diese Kupferverbindungen und anhaftenden Kohlenstoff entfernen, ohne die darunter liegende Kupferschicht stärker anzuätzen.

Die so behandelten Platten besitzen eine hervorragende Schichtdickenverteilung des galvanischen Kupfers im Bohrloch und widerstehen aufgrund innigen Verbundes der Innenlagen mit der Kupferlochhülse thermischen Prozessen, wie sie beim Lötschocktest bei 288° C und 10 Sekunden Dauer gefordert werden.

Es wurde überraschend gefunden, daß Kupfer(I)-verbindungen, die durch Disproportionierungsreaktion des metallischen Kupfers mit einer 2-wertigen Kupferverbindung entstehen, die Adsorption von Gelantine und Kohlenstoff erschweren.

Verbindungen des 1-wertigen Kupfers, die auf direktem Weg nicht zugänglich sind, werden durch Austauschreaktion der Anionen hergestellt.

Als Kupferverbindungen kommen Halogenide, Pseudohalogenide, Chalkogenide, Sulfate, Hydroxide und vorzugsweise Phosphate in Frage.

Der weitere Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens, die Behandlung des Nichtleiters mit einer wässrigen Gelantine-Lösung, kann mit Lösungen erreicht werden, die 0,01 % bis 5,00 %, vorzugsweise 0,2 % Gelantine enthalten. Zur Herstellung dieser wässrigen Gelantine-Lösung eignen sich alle käuflichen Gelantine-Qualitäten, die derzeit angeboten werden. Anstelle einer Gelantine-Lösung kann der erste Verfahrensschritt auch mit einer wässrigen Polyacrylat-Lösung erfolgen. Auch hier eignen sich sämtliche kommerziell erhältlichen Polymerdispersionen auf Acrylatbasis oder Mischungen, die Polyacrylat enthalten.

Nach dieser Behandlung mit einer Gelantine- oder Polyacrylat-Lösung wird der Nichtleiter mit Wasser, vorzugsweise mit destilliertem Wasser, gespült werden.

Anschließend erfolgt der Kontakt einer so behandelten Nichtleiteroberfläche mit einer Dispersion, enthaltend Kohlenstoff (beispielsweise Kohlenstoff-Partikel in Form von Graphit und/oder Ruß), einem Netzmittel und einer ionogenen Metallverbindung (beispielsweise Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalihalogennide).

Als zugesetzte Netzmittel eignen sich besonders Phasentransfer-Katalysatoren, beispielsweise Hexadecyltrimethylammoniumbromid. Es eignen sich weiter sämtliche Phasentransfer-Katalysatoren, enthaltend ein quarternäres Stickstoff-Atom, die käuflich sind. Weiter eignen sich als Netzmittel beispielsweise Aerosol OT (Cyanamit) oder Cathodip<sup>R</sup>.

Als zuzusetzende ionogene Metallverbindungen der Dispersion haben sich mit Vorteil die Fluoride, Chloride, Bromide oder Jodide

des Lithiums, Natriums, Kaliums, Magnesiums, Calciums, Bariums, Strontiums, Ammoniums oder Kupfer erwiesen.

Das Verfahrensprinzip der Beschichtungsmethode beruht darauf, daß eine Kohlenstoff-Dispersion so eingestellt wird, daß diese in Abwesenheit der zu bedeckenden Substrate stabil ist. Tritt diese Dispersion jedoch in Kontakt mit den auf der Oberfläche der Nichtleiter anhaftenden Gelantine- oder Polyacrylatschicht, so wird diese Kohlenstoff-Dispersion destabilisiert. Die Folge dieser Destabilisierung ist, daß es zur Koagulation kommt, Kohlenstoff-Partikel scheiden sich an der Phasengrenze fest/fluorid festhaftend ab. Die Steuerung dieser Koagulation erfolgt über die in der Dispersion enthaltenden ionogenen Metallverbindungen (Elektrolyte).

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kann die Rolle der oligomeren Ionophore der Substratoberfläche noch nicht definiert werden, es wird aber vermutet, daß diese zu einer hohen Oberflächenkonzentration an Ionen führen, die dann Ursache für die angestrebte Koagulation ist. Diese Koagulation erfolgt unter Beteiligung der oligomeren Ionophore, da die Koagulationsschicht resistent gegen Spülen ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit besonderem Vorteil zur direkten galvanischen Metallisierung von Nichtleitern verwendet werden. In diesem Zusammenhang sind als Nichtleiter zu nennen, Keramik, Glas oder andere polymere Werkstoffe, wie beispielsweise faserverstärkte, mit Füllstoffen versehene oder unverstärkte Kunststoffe, Epoxide, Phenolharze, Cyanatester, Polyetherimid, Polyimid, fluorhaltige Polymere (PTFE) oder ähnliche Materialien. Darüber hinaus kann es angewendet werden zur Belegung von ABS-Kunststoff Polyphenylensulfid, Polyester, Polyacrylaten und Epoxidharzen.

Das Verfahren ist ebenfalls geeignet, daß man es zur Erzeugung von Leiterzügen oder Strukturen auf den oben genannten polymeren Werkstoffen verwenden kann. Besonders hervorzuheben ist die Behandlung von Bohrlöchern in Leiterplatten und die Anwendung zur Herstellung elektromagnetischer Abschirmungsschichten und Lei-

terplatten.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zum Einsatz in vertikal- oder horizontalen Durchlaufanlagen, die innerhalb der galvanotechnischen Produktion kontinuierlich betrieben werden.

Mit Vorteil lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Leiterplatten, Elektroden, Heizelemente, Chipträger, elektronische Packages, Multichipmodule, metallisierte Kunststoffteile wie beispielsweise Knöpfe, Armaturen oder Autoteile herstellen.

#### BEISPIELE

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren erläutern.

##### Verfahrensablauf

1. Reiniger; alkalisch und sauer
2. Spülen
3. Behandlung in Lösung A
4. Spülen
5. Behandlung in Lösung B
6. Spülen
7. wasserlösliches Polymer
8. Spülen
9. Kohlenstoffdispersion (Graphit/Ruß)
10. Spülen
11. Entfernung der Kupfer(I)-verbindung in einer schwachen Ätze
12. Spülen
13. Trocknen mit Luft, 50° C
14. Aktivierung der Kupferflächen in saurer Lösung
15. Spülen
16. Galvanisch Kupfer 0,5 - 4 A/dm<sup>2</sup> (je nach Anwendung)



## Beispiel 1

Eine mit Bohrlöchern versehene Leiterplatte wird nach vorstehendem Verfahrensablauf behandelt. Es enthält  
Lösung A = 200 g Kupfer(II)-chlorid / Liter und  
Lösung B wird übersprungen.

Die Platte konnte in einer Sprühstrahlspüle sauber gespült werden, so daß die Kupferaußenflächen und die Innenlagen vom Kphlenstoff (Graphit) befreit waren. Nach 5 Minuten Galvanisierzeit im sauren Kupferelektrolyten bei 4 A/qdm waren die Löcher dicht verkupfert.

## Beispiel 2

Eine mit Bohrlöchern versehene Leiterplatte wird nach vorstehendem Verfahrensablauf behandelt. Es enthält  
Lösung A = 200 g Kupfer(II)-chlorid / Liter und  
Lösung B = 50 g Trinatriumphosphat / Liter.  
Wie in Beispiel 1 konnte der Graphit leicht entfernt werden, das Galvanisiererergebnis war ebenfalls gut.

## Beispiel 3

Eine mit Bohrlöchern versehene Leiterplatte wird nach vorstehendem Verfahrensablauf behandelt. Die Lösungen enthalten  
Lösung A = 200 g Kupferchlorid / Liter und  
Lösung B = 50 g Kaliumdihydrogenphosphat / Liter.  
Schon nach wenigen Sekunden Behandlungszeit in der schwachen Ätze (Step. 11 im Verfahrensablauf) waren die Kupferoberflächen frei vom Kohlenstoff. Nach 5 Minuten Galvanisierzeit im sauren Kupferbad waren die Löcher dicht verkupfert. Im Durchlichttest konnte man keine freien Bereiche mehr erkennen.

## Beispiel 4

Eine mit Bohrlöchern versehene Leiterplatte wird nach vorstehendem Verfahrensablauf behandelt. Die Lösungen enthalten

Lösung A = 50 g Kupfer(II)-bromid / Liter und

Lösung B = 50 g Kaliumhydrogenphosphat / Liter.

Nach kurzer Zeit waren die Kupferflächen vom Graphit befreit und die Kupfer(I)-schicht entfernt. Nach einer Abscheidung von 35  $\mu\text{m}$  Kupfer in Bohrlochmitte wurde der Multilayer einem Schocktest unterzogen (288°C, 10 s) und in einem Querschliff untersucht. Die Ankontaktierungen waren nicht abgerissen, die Bohrlochhülse ohne Beanstandung und die Schichtdickenverteilung betrug 85%, von Bohrlocheingang zu Bohrlochmitte gemessen.

#### Beispiel 5

Eine wie im Beispiel 3 vorbehandelte Leiterplatte wurde mit einer Conditionierungslösung (wasserlösliches Polymer) aus 0,2% Mowiol mit einem pH-Wert von 9 behandelt und weiter nach dem Verfahrensablauf behandelt. Die Entfernung des Kohlenstoffs ging ebenfalls schnell und nach der angegebenen Verkupferungszeit war die Durchkontaktierung fehlerlos.

#### Beispiel 6

Eine wie im Beispiel 3 vorbehandelte Leiterplatte wurde mit einer Conditionierungslösung aus 0,2 % Gelantine mit einem pH-Wert von 9 behandelt und weiter nach dem Verfahrensablauf behandelt. Die Entfernung des Kohlenstoffs war problemlos schnell und nach der angegebenen Verkupferungszeit war die Durchkontaktierung fehlerlos.

Im Durchlichttest konnte kein Fehler nach 5  $\mu\text{m}$  Kupferschichtdicke nachgewiesen werden.

Eine bis auf 35  $\mu\text{m}$  Kupfer verstärkte Leiterplatte wurde einem Schocktest unterworfen (s.o.) und als einwandfrei beurteilt.

#### Beispiel 7

Die adsorptive Belegung von nichtleitenden Oberflächen mit leitfähigen Rußen eignet sich für die Durchkontaktierung von zweiseitig kupferkaschierten Leiterplatten auf Basis „glasfaserver-

stärkter Epoxidharz-Kunststoffe.

Die in 1 %iger Arkopal<sup>R</sup> N 150 (Hoechst)/verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Ultraschall gereinigte Platte wird zunächst 15 sec in einer 0,2%igen wässrigen Gelantinelösung unter horizontaler Warenbewegung vorbehandelt. Für einen Badansatz wird die Gelantine nach 10 min Quellen zunächst in der Wärme gelöst, anschließend wird 5 h bei 10° C stehen gelassen und danach auf 20° C erwärmt.

Nach Spülen der Platte mit deionisiertem Wasser wird die adsorptive Belegung mit graphiertem Ruß der Fa. Sigri aus 1%iger wässriger Dispersion vorgenommen. Die Dispergierung erfolgt mit Hilfe von Ultraschall. Die Dispersion wird kationisch mit  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) stabilisiert, sie enthält außerdem 0,07 mol/l KCl. Die Beschichtung erfolgt bei einer Badtemperatur von 30° C unter horizontaler Warenbewegung (Hub: 4 cm, Frequenz: 75 min<sup>-1</sup>); die Beschichtungsdauer beträgt 5 min.

Nach Spülen mit deionisiertem Wasser wird mit Druckluft getrocknet. Die Dicke der resultierenden Rußschicht beträgt weniger als 1 µm, der Widerstand, bezogen auf ein Quadrat, liegt bei  $10^4 \Omega$ . Zur Entfernung der Rußbelegung auf der Kupferkaschierung wird 5 min anodisch mit 1 A/dm in 0,5 mol/l CuSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geätzt und wiederum gespült. Danach wird in der üblichen Weise galvanisiert.

#### Beispiel 8

Die Belegung mit Ruß für die Durchkontaktierung von Leiterplatten erfolgt analog Beispiel 1, die Rußdispersion wird aber anionisch mit Aerosol OT<sup>R</sup> (Cyanamid) stabilisiert. Eine 1-%ige Dispersion des EC-Rußes Printex<sup>R</sup> L 6 (Degussa) enthält  $3,4 \cdot 10^{-3}$  mol/l Aerosol OT und 0,04 mol/l KCl.

#### Beispiel 9

Die Durchkontaktierung von zweiseitig kupferkaschierten Leiterplatten erfolgt analog Beispiel 1, hier aber über eine Belegung mit Graphit. Die eingesetzte wässrige Graphitdispersion

(Partikelgröße 0,4-0,6  $\mu\text{m}$ ) ist ein Produkt der Fa. Acheson mit der Bezeichnung "Aquadag<sup>R</sup>" und wird in einer Verdünnung von 1:6 angewendet. Die Dauer der Beschichtung beträgt 5 min bei horizontaler Warenbewegung (Hub: 4 cm, Frequenz: 50 min<sup>-1</sup>) und einer Badtemperatur von 25° C. Trotz eines gegenüber Rußschichten wesentlich höheren Widerstandes der Graphitbelegung (ca. 10<sup>6</sup>  $\Omega$ /Quadrat). verläuft die galvanische Kupferabscheidung auf Graphit besser.

#### Beispiel 10

Die Durchkontaktierung erfolgt über eine Belegung mit Graphit wie in Beispiel 3. Die Belegung wird jedoch nach Vorbehandlung der Leiterplatte durch Tauchen in Basoplast<sup>R</sup> 280 D (BASF) erreicht. Basoplast 280 D ist eine kationisch stabilisierte wässrige Polymerdispersion auf Acrylatbasis, die in einer Verdünnung von 1: 5 angewendet wird. Der Tauchvorgang erfolgt unter Hubbewegung 15 sec bei Raumtemperatur. Nach Spülen mit deionisiertem Wasser wird die Graphitbeschichtung durchgeführt. Gegenüber der Vorbehandlung mit Gelatine resultiert zwar eine geringere Belegung (R ca. 10<sup>7</sup>  $\Omega$ /Quadrat), die Galvanisierung ist aber dennoch problemlos möglich.

#### Beispiel 11

Durch wiederholtes Beschichten mit Graphit lassen sich Epoxidharzplatten flächig galvanisieren. Analog Beispiel 3 wird nach Tauchen in Gelantinelösung und Spülen eine Epoxidplatte (Breite: 2 cm, Höhe: 2 cm) mit Graphit belegt, die Beschichtungsdauer beträgt jedoch 2 min. Nach dem Spülen wird die beschichtete Platte nochmals in die Gelantinelösung getaucht, gespült und in gleicher Weise ein zweites Mal mit Graphit belegt. Diese Art der Beschichtung wird noch zweimal wiederholt, danach wird mit Druckluft getrocknet.

Bei der Galvanisierung wird die Kontaktierung zur Graphitschicht mit in das Bad eingetaucht, die Kupferabscheidung breitet sich dann beginnend an der Kontaktierung über die Graphitschicht aus.

## Beispiel 12

Analog Beispiel 5 läßt sich auch Glas flächig galvanisieren, wobei die Form der Werkstücke beliebig ist. Die Haftfestkeit der Metallisierung ist allerdings geringer als die auf Epoxidharz.

## Beispiel 13

Eine vorgewärmte Glasplatte (BxH: 2 cm x 2 cm) wird für 5 min in einem geschlossenen Behälter dampfförmiger Fluorwasserstoffsäure bei Raumtemperatur ausgesetzt. Dabei tritt eine gleichmäßige Aufrauung der Oberfläche ein. Nach Anspülen von Reaktionsprodukten wird die Platte, wie in Beispiel 5 beschrieben, metallisiert. Die Haftfestigkeit des galvanischen Kupferüberzugs ist gegenüber einer unbehandelten Glasplatte deutlich verbessert.

## Beispiel 14

Eine Epoxid- bzw. Glasplatte wird wie in den Beispielen 5-8 mit Graphit beschichtet. Nach dem letzten Spülen werden die Platten jedoch 15 min im Ofen getrocknet bzw. getempert. Für Epoxidplatten beträgt die Temperatur 120° C und für Glas 200° C. Durch diese Behandlung erhöht sich die Leitfähigkeit der Graphitschichten, so daß die galvanische Kupferabscheidung rascher voranschreitet. Hierdurch ist es möglich, auch größere Werkstücke, vornehmlich aus Glas, zu galvanisieren.

## Beispiel 15

Eine Glasplatte (BxH: 2 cm x 2 cm) wird mit einer Polymerschicht versehen. Als Polymer wird das Bindemittel zum Elektrotauchlack "Cathodip<sup>R</sup>" der BASF eingesetzt, das als wasserverdünnbare Dispersion vorliegt (Produktnummer FT 83-0270). Der Auftrag Dispersion erfolgt durch Tauchen der Platte in die auf die Hälfte verdünnte Polymerdispersion und anschließendem Trocknen, 5 min bei 80° C. Die transparente festhaftende Schicht ist wasserbeständig und zeigt hydrophobes Verhalten. Darauf wird, wie in Beispiel 5 beschrieben, nach der Graphitbeschichtung galvanisch Kupfer abgeschieden. Die Metallisierung zeigt eine bessere Haft-

festigkeit als auf nicht polymerbeschichtetem Glas. Eine weitere Steigerung der Haftung wird erreicht durch die Vernetzung des Polymers im Anschluß an die Galvanisierung. Sie erfolgt bei einer Einbrenntemperatur von 180° C für eine Zeitdauer von 15 min.

#### Beispiel 16

Eine Glasplatte (BxH: 2 cm x 2 cm) wird mit einer wasserunlöslichen Gelantineschicht versehen. Die Beschichtung erfolgt aus einer 0,5 %igen Gelantinelösung, die 0,5 % Formaldehyd enthält, durch kurzzeitiges Tauchen der Platte in die Lösung (T = 20° C) und anschließendem Trocknen mit Druckluft. Es folgt ohne weitere Vorbehandlung die adsorptive Beschichtung mit Graphit aus der in Beispiel 3 verwendeten Dispersion, und zwar bei einer Temperatur von 25° C für die Dauer von 2 min (Warenbewegung). Es wird gespült und mit Druckluft getrocknet. Danach wird ein zweites Mal, wiederum für 2 min, in die Graphitdispersion getaucht und wieder getrocknet. Diese Vorgehensweise wird noch zweimal wiederholt. Anschließend wird in der üblichen Weise galvanisch verkupfert.

#### Beispiel 17

Die Durchkontaktierung einer beidseitig kupferkaschierten Leiterplatte wird über eine Beschichtung mit Graphit erreicht. Hierzu wird die in Beispiel 3 beschriebene Graphitdispersion verwendet, jedoch in einer Verdünnung von 1 : 4. Außerdem wird Arkopon<sup>R</sup> T Plv, ein anionisches Tensid der Fa. Hoechst, in einer Konzentration von 70 ppm zugesetzt.

Die Beschichtung der wie in Beispiel 1 gereinigten Platte erfolgt durch kurzes Tauchen in die Dispersion, Freiblasen der Bohrlöcher mit Druckluft und Trocknen, 5 min bei 80° C. Es wird analog Beispiel 1 geätzt und anschließend galvanisch verkupfert.

#### Beispiel 18

Durchkontaktierung von Leiterplatten: Ein Epoxidharz-Multilayer, der mit Bohrlöchern (Durchmesser < 1 mm) versehen ist, wird gereinigt in einer wässrigen Lösung, die 0,5 % Arkopal N150

(HOECHST) und 5 % Schwefelsäure enthält. Die Reinigungsdauer beträgt 2 min bei gleichzeitiger Anwendung von Ultraschall.

Nach Spülen (30 s) mit Leitungswasser wird die Platte bei Raumtemperatur für die Dauer von 1 min in eine wässrige Lösung, die 100 g/l Natriumperoxodisulfat und 20 g/l Schwefelsäure enthält, getaucht und wiederum gespült. Anschließend wird die Platte für die Dauer von 1 min in einer salzsauren Lösung von 200g/l Kupferchlorid (pH 1,8) bei einer Temperatur von 40° C behandelt. Nach Spülen mit Leitungswasser wird die Platte in Gelantinelösung getaucht, wiederum gespült und danach eine Belegung mit Ruß, wie in Beispiel 1, vorgenommen, jedoch für die Dauer von 2 min.

Die Platte wird gespült und anschließend bei Raumtemperatur für 2 min in eine wässrige Lösung getaucht, die 50 g/l Natriumperoxodisulfat und 50 g/l Schwefelsäure enthält. Nach Spülen mit kräftigem Strahl wird die Platte mit Heißluft bei 110° C getrocknet.

Schließlich wird die Platte in Cupracid GS (Schering) bei Raumtemperatur mit einer Stromdichte von 4 A/dm<sup>2</sup> für die Dauer von 40 min elektrolytisch verkupfert.

#### Beispiel 19

Durckkontaktierung von Leiterplatten: Ein Polymimid-Multilayer (Starr-Flex), der mit Borhlöchern (Durchmesser < 1 mm) versehen ist, wird analog Beispiel 18 gereinigt. Nach Spülen (30 s) mit Leitungswasser wird die Platte bei Raumtemperatur für die Dauer von 1 min in eine wässrige Lösung, die 100 g/l Natriumperoxodisulfat und 20 g/l Schwefelsäure enthält, getaucht und wiederum gespült. Anschließend wird die Platte für die Dauer von 1 min in einer salzsauren Lösung von 200 g/l Kupferchlorid (pH 1,8) bei einer Temperatur von 40° C behandelt und, nach erneutem Spülen, in einer 10%igen Lösung von Kaliumdihydrogenphosphat, ebenfalls bei 40° C.

Nach Spülen mit Leitungswasser wird die Platte analog Beispiel 18 in Gelantinelösung getaucht, wiederum gespült und danach ana-

log Beispiel 17 eine Belegung mit Graphit vorgenommen, jedoch für die Dauer von 2 min.

Die Platte wird gespült und anschließend bei Raumtemperatur für 1 min in eine wässrige Lösung getaucht, die 50 g/l Natriumperoxodisulfat und 50 g/l Schwefelsäure enthält. Nach Spülen mit einem kräftigem Strahl wird die Platte mit Heißluft bei 110 ° C getrocknet. Schließlich wird die Platte wie in Beispiel 18 elektrolytisch verkupfert.



## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur selektiven Beschichtung von Nichtleitern mit Kohlenstoff-Partikeln, gekennzeichnet durch die Verfahrensstufen:
  - a. Behandlung mit einer kupferhaltigen Lösung,
  - b. Belegung des Nichtleiters mit einer wäßrigen 0,01- — 5,00%igen Gelantine- oder Polyacrylat-Lösung,
  - c. gegebenenfalls Spülen mit Wasser,
  - d. Kontaktierung mit einer Dispersion, enthaltend Kohlenstoff, Netzmittel und einer ionogenen Metallverbindung, und
  - e. gegebenenfalls Spülen mit Wasser.
2. Verfahren zur Beschichtung von Nichtleitern mit Kohlenstoff-Partikeln gemäß Anspruch 1, wobei als Kohlenstoff-Partikel Graphit und/oder Ruß verwendet wird.
3. Verfahren zur Beschichtung von Nichtleitern mit Kohlenstoff-Partikeln gemäß Anspruch 1, wobei als Netzmittel anionische oder kationische Tenside oder Phasentransfer-Katalysatoren verwendet werden.
4. Verfahren zur Beschichtung von Nichtleitern mit Kohlenstoff-Partikeln gemäß Anspruch 1, wobei als kupferhaltige Lösung eine Kupfer-(I)- und/oder Kupfer-(II)-Lösung verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupfer-(I)-haltige Lösung als Anion ein Carbonat, Chlorid, Chromat, Citrat, Hydroxid, Bromid, Jodid, Sulfat, Sulfid, Phosphat, Thiocyanat oder Mischungen Anionen enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß in einer 1. Stufe Kupfer(I)-halogenid gebildet wird und dieses in einer 2. Stufe in eine andere Kupfer(I)-verbindung umgewandelt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupferoberflächen zur Erzeugung der Kupfer(I)-verbindungen mit Lösungen von Kupfer(II)-salzen behandelt werden.
8. Verfahren nach Anspruche 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an Kupfer 0,5 bis 100,0 g/l beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Kupferlösung im sauren Bereich, vorzugsweise zwischen pH 1-4 liegt.
10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die zunächst gebildete Kupfer(I)-verbindung auf der Kupferoberfläche nach Behandlung in wässrigen Lösungen, die die Lösungen der Alkalisalze von Carbonat, Chlorid, Chromat, Citrat, Hydroxid, Bromid, Jodid, Sulfat, Sulfid, Phosphat, Thiocyanat oder Mischungen der genannten, in der Konzentration von 1 bis 100 g/l, enthalten, umgewandelt wird.
11. Verfahren zur Beschichtung von Nichtleitern mit Kohlenstoff-Partikeln gemäß Anspruch 1, wobei als ionogene Metallverbindungen Fluoride, Chloride, Bromide oder Jodide des Lithiums, Natriums, Kaliums, Magnesiums, Calciums, Bariums, Strontiums, Ammoniums oder Kupfers verwendet werden.
12. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kohlenstoff-Partikel Graphit mit einem mittleren Teilchendurchmesser von  $< 50 \mu\text{m}$  und/oder Ruß mit einem mittleren Teilchendurchmesser  $< 5 \mu\text{m}$  verwendet.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1-12 zum Beschichten, insbesondere zur direkten galvanischen Metallisierung, von Polymeren, Keramik oder Glas.
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, daß man es zur Erzeugung von Leiterzügen oder Strukturen auf polymeren Werkstoffen verwendet.

15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, daß man es zur direkten galvanischen Metallisierung von Bohrlöchern von Leiterplatten verwendet.

16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, daß man es zur Herstellung von Leiterplatten verwendet.

17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1-12 in horizontal betriebenen kontinuierlich Durchlaufanlagen.

18. Verwendung einer Kupfer-(I)- und/oder Kupfer-(II)-haltigen Lösung zur Beschichtung von Nichtleitern mit Kohlenstoff-Partikeln.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 92/00315

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>5</sup> H05K3/42; C25D5/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>5</sup> H05K ; C23C ; C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 4 874 477 (PHILLIP PENDLETON) 17 October 1989	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 July 1992 (17.07.92)

Date of mailing of the international search report

29 July 1992 (29.07.92)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE  
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.


ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. DE 9200315  
SA 58695

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 17/07/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4874477	17-10-89	None	

EPO FORM P0079

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 H05K3/42; C25D5/54		
II. RESEARCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	H05K ; C23C ; C25D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN <sup>9</sup>		
Art. <sup>9</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Bez. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	US,A,4 874 477 (PHILLIP PENDLETON) 17. Oktober 1989 ---	
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
17. JULI 1992	29. 07. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	GOOSSENS A. 	

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

DE 9200315  
 SA 58695

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten  
 Patentedokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17/07/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4874477	17-10-89	Keine	

EPO FORM P003

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82